

二三の新しい高分子合成

井本 稔・大津 隆行

新しい高分子合成法のうち興味深いブロックおよびグラフト共重合において、オゾン、あるいは酸素の存在、過酸化ベンゾイルの存在、ポリマーのブレンドの問題などについて述べた。また新しい不飽和高分子については、感光性高分子、ポリフェニルビニレンのポリ塩化ビニルに対する安定化作用などをあげ、耐熱性有機高分子として熱的に安定なベンゼン環・ヘテロ環化合物に注目してその合成法を紹介した。

高分子合成の領域での発展はまことにはげしいものがある。最近にわれわれはイオン重合の進歩について総説し¹⁾、また界面ポリ縮合、立体特異性重合、イオウ化合物による重合の開始についてのべた²⁾。ここではわれわれが興味をもつ二三のテーマについて、しかも上の2文献と重複しない範囲で述べる。

1. ブロックおよびグラフト共重合 (井本)

(1) オゾンを用いるグラフト共重合

ソ連では 1958 年に Коршак らはポリアミドやポリエステルをフィルムまたは繊維状にしておいて、オゾン化し、スチレンそのほかのビニル化合物をグラフト化させることに成功した³⁾。

実験例：フィルム状ナイロン6にスチレンの場合 (重合は N₂ 中, 80°C, 5 hrs)

原料			オゾン化時間	共重合物			
η_{sp}/c	E	σ		η_{sp}/c	E	σ	重量増加
0.538	733	779	5	0.785	740	814	12.5
	824	728		0.491	556	525	18.5
単位	%	kg/cm ²	分	—	%	kg/cm ²	%

(E は切断伸度, σ は切断強度)

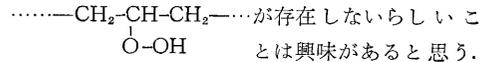
それはひきつづいて Каргин, Козлов らによって追試された^{4,5)}。ポリスチレンをオゾン化し酢酸ビニルをグラフト共重合させること、ポリイソブチレンにも同様にしてスチレンを重合させてゆくことも行なった。ポリスチレンの場合⁶⁾、分子量 20 万のものをを用い、オゾン化後に、酢酸ビニルを加え、N₂ 中 98°C で 2~3 時間加熱して、次の結果を得たという。

ポリスチレン: VAC (量比)	枝の PVAC 含量
1: 1.5	11.82
1: 5	11.44
1: 10	18.35
1: 30	20.76

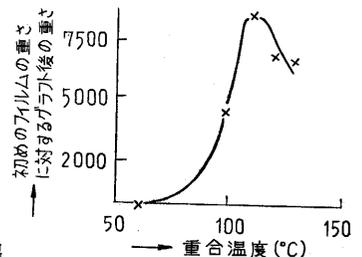
なおポリスチレンの分子量は低下している。同様にしてポリエチレンテレフタレート (テトロン) にアクリル酸をグラフトさせたとして書いてあるが、性質などは文献⁶⁾には記されていない。

Landler, Lebel⁷⁾ もポリエチレンに同じグラフト法を

行なった。1 m³ 中に 20 g の O₃ を含む酸素を 20°C で、ポリエチレン薄膜に通すと、1 時間ごとに 0.4% の割合で酸素がはいった。赤外線吸収スペクトルでしらべると、OH 基は無い。>C=O 基はあるが、たしかに過酸化物性のあるものがあるので、“peranhydrid, bisperoxyd” が存在する。Landler らは化学式を書いていないので、ここに式はあげないけれども、もっとも存在しそうに考えられるヒドロペルオキシド (下式)



別に 0.02 mm 厚さのポリエチレン (d 0.92) を 2% のオゾンを含む O₂ 中に 30 分さらしたのち、アクリル酸

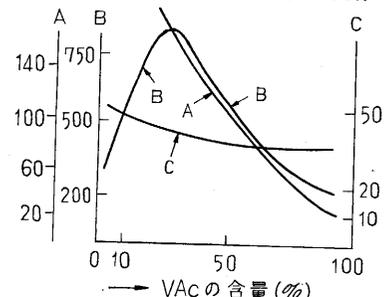


第 1 図 ポリエチレンに対するアクリル酸のグラフト重合

を加えて、所定温度に加熱し、2 時間後に重量増加をしらべて第 1 図を得た。

縦軸は初めの膜の重量の何%に増加したか、100°C では、ポリエチレンを僅かに 1.1%含むのみというものがえ得られた。第 2 図はポリエチレン (d 0.95) に同様にして VAC を

グラフト化して性質の変化をはかった結果である。A は耐衝撃値 kg/cm²・cm², B はひっぱり強度 kg/cm², C はポリエチ

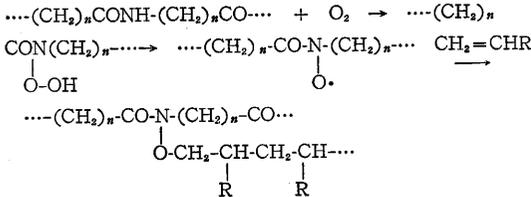


第 2 図 ポリエチレンに VAC をグラフトしたものの性質の変化

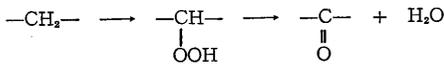
レンの結晶性%である。

(2) 酸素を用いるグラフト共重合

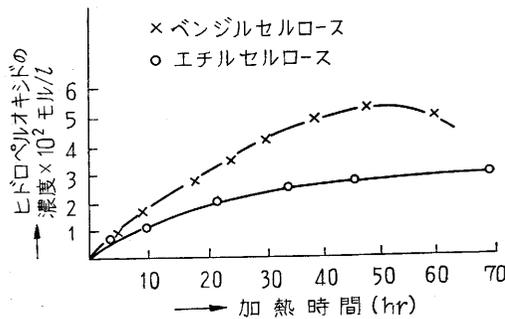
Korshak らはまた速報で、フィルムや繊維状で、ポリアミドやポリエステルを空气中にしばらく加熱したのちビニル単量体でグラフト化させうることを述べて、おそらく次式の反応としたが、時間や温度のことは記さなかった⁸⁾。



しかしO₂による過酸化物はすでに知られている。ポリプロピレンの染色性改善のために50~120°Cで酸素を通して-O-OH基をいれて、グラフト化させる Montecatini の特許もあるし、ポリエチレンに対しては川松氏らが、120°C以上で酸素酸化を行ない、生成物(>C=O)をしらべたり、抗酸化剤の影響を測定したりしている¹⁰⁾。同氏らは



の機構を考えている。そのほかにも少なくない。また最近には Gleason ら¹¹⁾ がベンジルセルロースやエチルセルロースについて行なった。実験はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として含むベンゼンまたはクメンを溶媒とし、その中にセルロースエーテルをとかし60°Cで空気をふきこむ(第3図参照)。



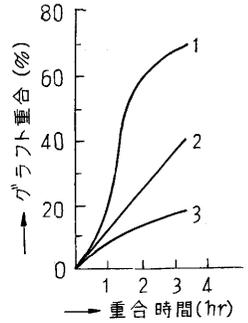
第3図 ベンゼン中60°Cにて、初濃度は〔エーテル〕=0.303モル/l,〔アゾビス〕=0.0303モル/l

スチレンをグラフト化させたが、それはCo⁺⁺やFe⁺⁺のナフテン酸を用いるレドックス法を用いたり、加熱だけで行なったりして目的を達した。

(3) 浸漬法

岡村氏らは興味あるグラフト化を行なった¹²⁾。ポリエチレンの薄膜(0.0017g/cm²)を20g/lの過酸化ベンゾイルを含むベンゼン溶液中に50°Cで、60分浸漬した。これを乾かすと0.2wt.%の過酸化ベンゾイルを含むものを得

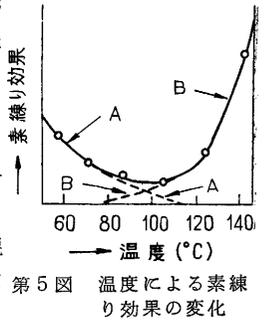
る。110°Cにしばらく保ったのち、メチルメタアクリレート(MMA)とともに封管中に入れ、減圧で50~130°Cに加熱するとグラフト重合をおこした。第4図はその例で110°Cに30分保ったのち、70°CでMMAを重合させると曲線1のような重合がおこる。もしまた110°の予熱を行なわなければ曲線2である。曲線3は過酸化ベンゾイルを加えずに予熱と、重合を行なった場合である。



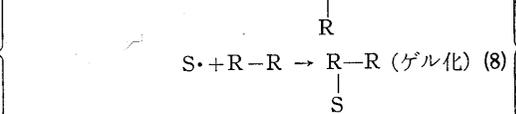
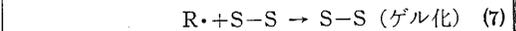
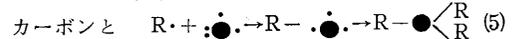
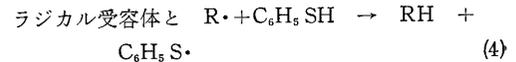
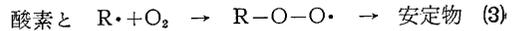
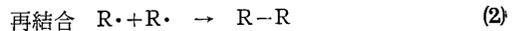
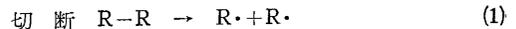
第4図

(4) ポリマーのブレンドとブロック共重合の問題

よく知られているように Watson ら¹³⁾はロールや密閉混練機でゴムやプラスチックを練ると、高分子はひきちぎられてラジカル性末端を生ずることをくわしく実験し報告している。天然ゴムでは第5図のような効果になると Pike, Watson は1952年にのべている。曲線Aは機械的エネルギーで高分子がラジカル分裂する効果、曲線Bは空气中の酸素が働いていて分裂させる効果で、この場合には約115°Cに極小点があるとした(その適当な実験用混練機も Watson が考案して第5図温度による素練り効果の変化



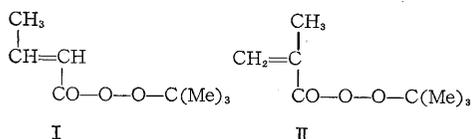
近くにも Коварская¹⁵⁾ が石炭酸ホルマリン樹脂とゴムやポリスチレンと行なったほか、ソ連でも多くの文献が出ている¹⁶⁾。これは“mechanochemical reaction”という名で広く応用されはじめているが、英国の Ceresa の仕事はポリマー・ブレンドに結びついて面白い。かれがゴムの素練りで出したメカニズムをびきうつすと次のとおりである。



ブロック共重合 $R \cdot + nM \rightarrow R-M-M \cdots M$ (10)

(1,2,10)は上述の Watson らのブロック化である。ここで問題になるのはブレンドの場合である。ブレンドの問題は実用的に重要であるためくわしく研究されているが文献は大へん少ない。その性質の変化はよく知られており最近にも ラバーダイジェストに特集された¹⁶⁾。文献もっているので参照されたい。ブレンドの方法は大別すると 1.ペレットまたは粉末状の固体樹脂と塊状のゴムを強力なミキサーで混合する。パンバリーや練りロールでは 275~375°F, 押出機の場合は時間が短いので 100°F ほど高くする。2. ラテックスどうし混ぜて後加工という二つの方法となるが、いずれにしてもこのさいに mechano-chemical reaction が作用しないとはいえ切れない。ブレンドによってどのていど Ceresa の式(6)~(9)が行なわれるのか、これは今後の研究問題になるであろう。

宇野氏¹⁹⁾は PVC と天然ゴムまたは SBR, ポリメチルメタアクリレート (PMMA) と天然ゴムをブレンドするにあたり、PVC または PMMA を過酸化物と共重合させておいた。すなわち、VC は I と、MMA は II と共重合させておいて、ロール上でブレンドする。I, II



の成分からポリマーラジカルを生じそれがグラフトまたはブロック共重合をおこす。すぐれた性質を製品に与えるように注目される。ブレンドの問題を化学的に押し進めようとの企てである。

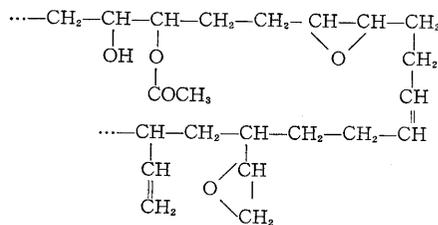
(5) その他

以上に勝手なことを書いたが、実はすでに川松氏が高分子の酸化によるグラフト重合のことをくわしく書いておられる²⁰⁾。そこでは 1) γ 線による酸化 2) 熱酸化 3) オゾン酸化 4) 紫外線酸化 5) Ce 塩による方法 6) 陽極酸化と分類されている。以上と引用文献は違うので参照していただきたい。またグラフト重合についての放射線の果たしている役割はまことに大きい。それについても最近に三田氏の総説がある²¹⁾。ここにはそれは一切を省略した。

2. 不飽和高分子の例 (井本)

不飽和高分子の最大の例は不飽和ポリエステル樹脂であるが、その中でも $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基をもったり、P を含んだりする新しいものが研究されている。また最近にはエポキシ化が容易になったので、不飽和高分子を合成しておいてエポキシ化することも多くなった。その著しい例の一つあげるとエポキシ化されたポリブタジエンがある²²⁾。新しいエポキシ樹脂として商品化されている²³⁾。たとえば次式である。それは 1部アセチル化され

ている。



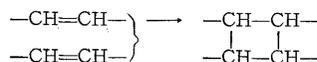
しかしここには特殊なことだけを紹介する。

(1) 感光性高分子

二重結合をもつ高分子化合物を合成しておいて、それを光にあてると、重合で分子間に結合がおこって架橋し 3次元化し、不溶化する。溶剤で未感光の部分だけをとりのぞくとしたら、これは写真としても応用の道が拓けてくる。光をあてる時間が相当に長い場合でも、使い道によっては十分に実用的になるので興味のかい研究テーマになろうとしている。菊池氏の総説があった²⁴⁾。たとえば Minsk²⁵⁾ は ポリビニルアルコール (PVA) やセルロース (Cell) の桂皮酸エステルをつくった。



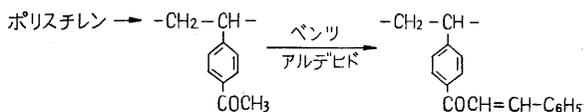
クロルベンゼンとトルエンの混合物にとかし、うすいフィルムとして紫外線をあてた。おそらく桂皮酸の重合から知られるように、



の反応をするのであろう、これは溶剤に溶けなくなる。感光度は PVA の分子量が大きいくほど大きく、添加剤で増感する。比感光度で示すと次のとおりである。

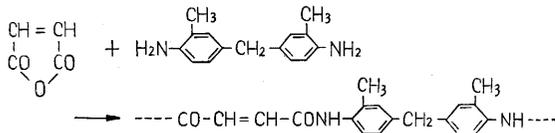
PVA-シナメート	2.2	Cell-シナメート 9 Cell-m-ニトロシン ナメート 650
PVA-(m-ニトロ)シナメート	350	
同上+3-Me-1,3-ジアザ-1,9-		
ベンズアンスロン	1100	

また Unruh²⁶⁾はポリビニル-trans-ベンザルアセトフェノン合成した。やはり有機溶剤に可溶であるが、紫外線によってすばやく不溶性になる。やはり上の桂皮酸様の重合をするのであろう。



Федотова²⁷⁾ は 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタンと無水マレイン酸からのポリアミドを合成した。等モル量をとって予熱したアルゴン気流中で 120°C に 3 hrs, ついで 2~3mm の真空に 2 hrs 加熱する。実験の結果、活性化エネルギー E は 14~15kcal/モル, ポリ縮合度~16, 酸価~10, 分子量~5,000, アセトン, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$,

ピリジン, フェノール類, メタノールにとける. またジアミンに N, N' -ジエチル化物を用いるとやや反応し難くなり, 190°C に 5 hrs, 真空にして同温に 2 hrs 加熱しなければならぬ. $E=20$ kcal/モル, 分子量 9,000, このポリア

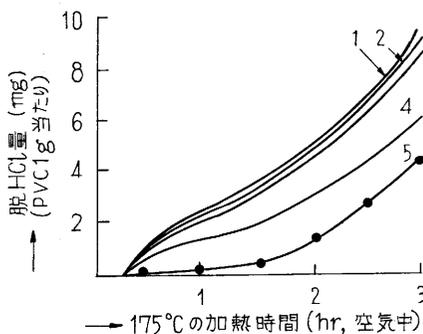


ミドの特徴は空気と光の存在ではなはだしく不溶性, 不融性になり易いことで, フィルム状で冷時でもそうである. しかし光と空気との無い所では二重結合は変化せず, 3~4週間は溶解性を保たせることができる(もっとも Br も I も二重結合に付加せず, 定量はできなかった). これが感光性樹脂になるか否かは記載が無く, どの程度に感光性なのかも分からないが, ともかくここに記した.

(2) ポリフェニルビニレンと PVC

Berlin らは先にフェニルアセチレンを熱重合してポリビニルフェニレン (PPV) をえたが⁷⁾, 最近にはそれが $\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{---C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}---$

PVC の脱塩酸を抑制する効果のあることを発見した⁸⁾ (第6図参照). 1はPVCのみ, 2はPb-シリケートを1%, 3はジブチル・マレートを1%添加(これらが脱塩酸を抑えないことは周知), 4はジフェニルプロパンを1%, 5がPPV 1%添加の結果, 縦軸はPVC 1gあたり発生HClのmg数. PPVが用いられた理由



第6図

はこうである. PVCの空気の存在での脱塩酸がラジカル的であるとして, その安定剤は開始剤となるはずのラジカルを受容するものでなければならぬ. しかしその受容体は空気中で過酸化物になるものであっては, また脱HClの開始剤をつくるようなものであるから不可. そのためには高温 ($>150\sim 200^{\circ}\text{C}$) で初めて反応しうるようなPPVが良い. 第6図の示すようにPPVの効果は著しい(しかしHClの定量法などの詳細が記されていないので, 真に酸化分解の禁止剤になっているか否かはなお疑わしい).

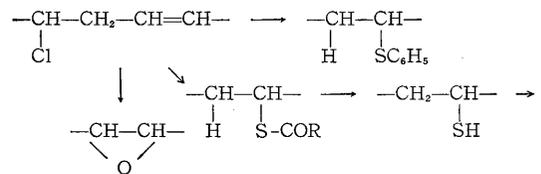
(3) C-Oil-Resin

Haley⁹⁾の報告しているC-Oil-Resinも将来性がありそうである(小田氏の紹介¹⁰⁾). ブタジエン:スチレン8:2をNa触媒で共重合させたものをMDE-1とよぶ. $\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---})_x\text{---CH---CH}_2\text{---}$

粘い無色油状で分子量8,000~10,000. いろいろの変性物がある. 無水マレイン酸で変性したものがMDE-2, 酸化したものにMDE-3, MDE-4がある. 塗料に用いたり, ポリエステル様の硬化をさせたりする. エポキシ樹脂やポリエステル樹脂にまけない, むしろすぐれた諸性質を示す. おそらく初めに書いたポリブタジエンのエポキシ化物も同じような傾向のものであろう.

(4) その他

竹本氏¹¹⁾はPVCを熱分解し, VCの100単位に対し2単位程度の二重結合をいれたものをつくり, その二重結合に対する種々の反応を行なった. たとえば



のように簡単なものから他の反応に及んだ. このことは他の二重結合をふくむ高分子にも適用される. ことにポリプロピレンの塩素化をいくらか適当に行なったのち脱塩酸すること¹²⁾は興味がある.

3. 耐熱性樹脂 (大津)

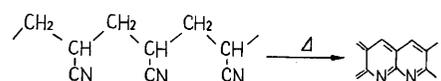
最近, ジェットエンジンなどの高速機関の発展にとともに, 600°C 以上の高温に耐えるような合成樹脂の合成研究が活発に始められてきた¹³⁾. このような耐熱性樹脂を合成するためには次のような高分子の合成研究より近づけるものと思われる.

1. 無機高分子
2. 有機系無機高分子
3. キレート高分子
4. 耐熱性単位をもつ有機高分子

1~3の合成研究も活発に行なわれているが, 本稿では4の高分子合成について, とくにベンゼン環・ヘテロ環化合物は熱分解の最終生成物として得られることが多いので, このような構造単位をもつものの合成研究についてのべる.

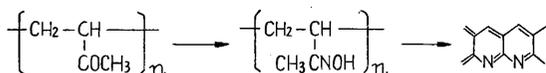
(1) 通常のビニルポリマーから化学反応を経て環状化合物に転換する方法

ポリアクリロニトリルを高温で加熱すると, 次のように環化がおこる.



このものは真黒の不溶性粉末で“Black Orlon”
とよばれ 700°C でも安定といわれる²⁾。このもの
は半導体樹脂、黒鉛繊維として注目されている³⁾。

ポリメチルビニルケトンを原料としてオキシ
ム化、ついで 1,5-Knoevenagel 反応を応用すると上と同
様にポリピリジンが形成される⁴⁾。



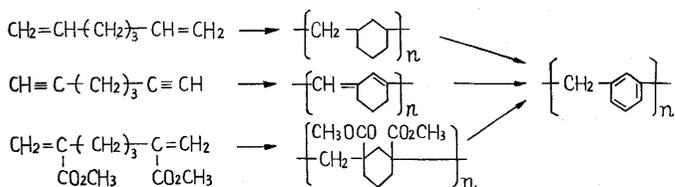
実験の結果は常に約 15% の未反応基がのこり、耐熱性
のいいものは得られなかった。

(2) 非共役ジオレフィン類の環化重合、ついで化
学反応で最終ポリマーに転換する方法

Butler ら⁵⁾ はジアリルアンモニウムブロマイドをラ
ジカル重合させた際に環化重合のおこることを見出し
た。つづいて Marvel ら⁶⁾ は 1,6-ジオレフィンの環化
重合についてくわしく研究した。

a) poly-m-benzyl

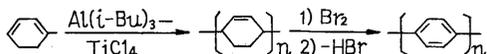
1,6-ヘプタジエン⁷⁾、1,6-ヘプタジイン⁸⁾ および 2,2'
ジメチレンピメリン酸エステル⁹⁾ を重合させると高収量
で高分子量の環化ポリマーが得られる。



この環化ポリマーを KClO₄、あるいはパラジウム触媒と
共に 300°C 付近に加熱、脱水素すると poly-m-benzyl と
なる。赤外・紫外吸収より確認はされているが、脱水素
反応の収率は悪く、耐熱性試験の結果も明らかでない。

b) Polyphenyl

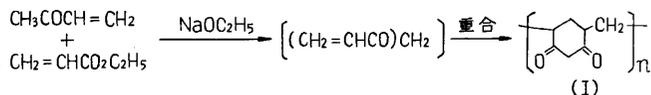
この研究は環化重合を経ないが便宜上ここでのべる。
Marvel ら¹⁰⁾ はシクロヘキサジエンを Al (i-Bu)₃-TiCl₄
系触媒で重合させ、固有粘度 0.1~0.2、軟化点 170~
180°C の白色粉末状のポリシクロヘキサジエンを高収量
で得た。



このものをクロルアニルあるいは臭素化一脱臭化水
素反応で脱水素を試みたが、後者の反応より黒色粉
末、不融、不溶性のポリフェニルを得た。元素分析
値は理論値と一致し、耐熱性も勝れたものである。

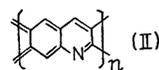
c) Polyquinoline

Jones¹¹⁾ はメチルビニルケトンとアクリル酸エチ
ルを NaOCH₃ の存在下で縮合させると、ジアクリリ
ルメタンが得られず、環化重合したポリジアクリリ
ルメタン (I) が得られた。



この (I) ポリマーをオキシム化、ついで 1,5-Knoevenagel
反応、最後に脱水素できたならば、polyquinoline (II) が
得られる。

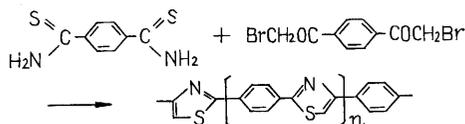
この研究はポリマー (I) が純粋に得
られず、メチルビニルケトンとの一部
共重合体であること、オキシム化が定
量的に進まず、まだ成功していない²⁾。



(3) ヘテロ環を一度に形成するような縮合反応を応
用する方法

a) polyphenylene thiazole

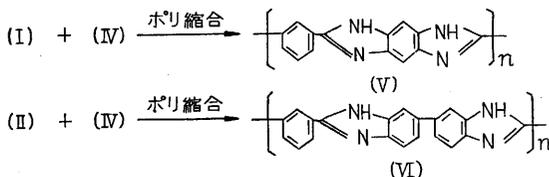
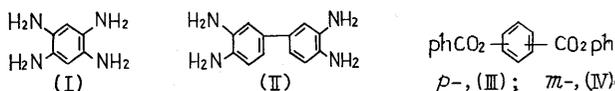
大阪府大の井本 (英) 研グループ¹²⁾ およびイリノイ大
の Marvel 研グループ²⁾ で独立に研究された。ジチオ
テレフタル酸アミドと p-ビス (ブROMアセチル) ベン
ゼンを DMF 中で加熱縮合させ、phenylene thiazole ポ
リマーを得た。



得られたポリマーは黄色粉末で濃硫酸・三フッ
化酢酸にとけ、軟化点は 350°C 以上であった。
井本 (英) 氏らはモデル化合物との比較より分子
量約 3,000 と求められた。予想に反し、このポ
リマーは 400°C 付近に加熱したとき約 15~20 % の重
量損失が観察され耐熱性は良好ではなかった¹²⁾。

b) Polybenzimidazole

Marvel らはテトラアミノベンゼン (I) あるいはジ
アミノベンジジン (II) とテレフタル酸ジフェニル (III)
あるいはイソフタル酸ジフェニル (IV) を加熱縮合させる
ことによつて polybenzimidazole の合成に成功した²⁾、¹³⁾
ポリ縮合は両原料を混合し、200°C で 30 分常圧で加
熱、ついで減圧で約 1 時間加熱、最後に 400~450°C で 4
時間加熱して反応を完結した。いろんな組合せの中でポ
リマー (IV) が最も勝れた結果を与えた。(IV) は黄色粉
末で融点は 770°C 以上で硫酸、辛酸、ジメチルスルフォキ

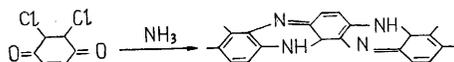


シドに可溶であった。またジメチルスルホキシド溶液からフィルムを作ることができ、室温で強度 0.7g/d, 200°C で強度 0.5g/d, 伸度 9% を示した。このポリマーの分子量は 54,000 であった。

このポリマー (VI) の耐熱性試験の結果は良好で素空中、500°C では重量損失はごく僅か (たとえば 0.4%/hr) であるが、900°C では 30% 重量損失、また空気中では 600°C で 5 時間加熱で 22% の重量損失がみとめられた。この種の研究ではこの結果が最良である。

c) Polyquinoxaline

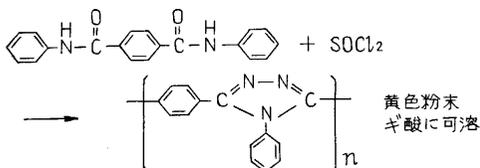
井本 (英) 氏は 3,4-ジクロルシクロヘキセン-1-ジオン-3,6 をエタノール中に分散させ、乾燥アンモニアを通じることによって sheet type の polyquinoxaline を得た¹⁴⁾。



このポリマーは黒褐色、不融性粉末でジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドに可溶であり、赤外・紫外吸収より上式の構造が確かめられた。われわれも 2,5-ジブロムフェニレンジアミンの自己ポリ縮合により polyquinoxaline の合成研究を行なっているが、まだいい結果は得られていない。

d) polyphenylene oxadiazole¹⁵⁾, polyphenylene triazole¹⁶⁾ および polyphenylene pyrazine¹⁷⁾

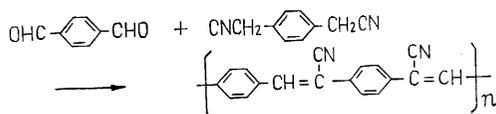
それぞれ次のような反応よりポリマーが合成されている。しかしいずれも耐熱性はあまり良好とはいえない。



e) Polycyanoterephthalidene

ヘテロ環化合物ではないのであるが、Lenz¹⁸⁾ らはテレフタルアルデヒドとベンゼン-1,4-ジアセトニトリルを NaOCH₃、あるいはピペリジンなどを触媒としてポリ縮合させ、polycyanoterephthalidene を得た。

このものは黄橙色の不融・不溶性ポリマーで、末端にまだ 5~10% の CHO 基をもっており、分解点は 440~480°C である。

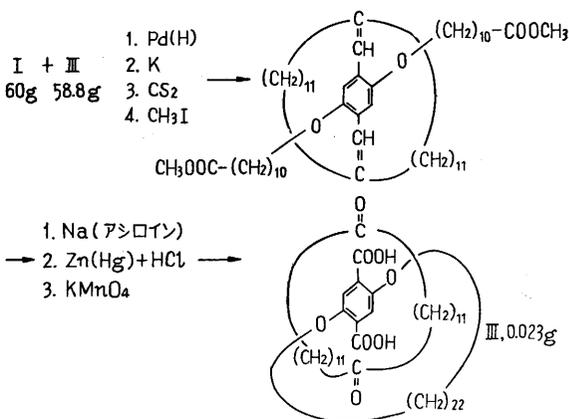
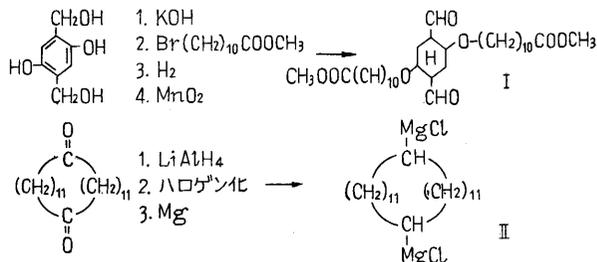


4. 終わりに (井本)

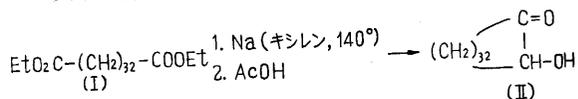
以上に広汎な高分子生成の新しい発展の一部を書いた。全体をながめることはまったくほど遠い。終わりにさいしなお重要な 3 報告だけを簡単に記しておきたい。いずれも今後意味をもつであろう。

(1) "Interlocking rings" 分子の合成

オリンピック分子ともよばれる。報告は二つある。一つはドイツ特許で次のように進む¹⁾。



もう一つは Wassermann の 1959 年秋のアメリカ化学会の講演である。



II なるアシロインを HCl, DCl+Zn-Hg で還元すると 34 環の III ができる。ただし重水素を含む。

III, C₃₄H_{68-x}D_x (x=3~5)

この III とキシレンを混じて溶媒として、I の II へのアシロイン化を行なうと、生成物の中にオリンピック分子 IV がまじってきたという。

いささか偶然的だが、いつの日か、こういう輪でつないだ高分子のつくれる日がこないとは限らない。

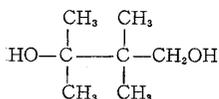
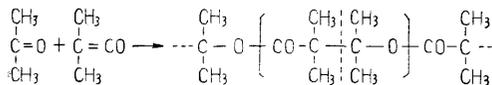


(2) アセトンの高分子化

アセトンはケトン・アルデヒド樹脂の成分として使わ

れることはあっても、線状可塑性高分子となったことは、わたくしの知る限りでは無かった。Natta がケテンと共重合させたことは驚くに足る進歩であると思う³⁾。

それはジメチルケテン 8g, アセトン 8g, トルエン 20cc の溶液の中に -60°C で 1.4m mol のブチルリチウムを加えると重合はす早くおこった。メタノールを加えて重合物をおとした。収量 8g, $[\eta]^{30}$ クロロホルム = 0.4, X線



で結晶性。式のようなポリ
エステルと考えられる。そ
の構造は LiAlH₄ で次のグ
リコールを与えたことから
(1961. 1. 11)

推定されている。

1 の文献

- 1) 井本, 木下, 有合協, **19**, No. 3 (1961)
- 2) 井本, 大津, 化学, **16**, 35 (1961)
- 3) В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, **122**, 609(1958); Высокомолек. соед., **1**, 1364, 1574, 1604(1959).
- 4) В. А. Каргин, П. В. Козлов и дур., *ibid.* **1**, 114, 149 (1959).
- 5) П. В. Козлов и дур., *ibid.* **1**, 1110(1959)
- 6) П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакцмова, А. Зезин, Высокомолек. соед. **2**, 1575(1960).
- 7) Y. Landler, P. Lebel, 1959年10月 Wiesbaden における IUPAC の高分子シンポジウム講演, IV2.
- 8) В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина; Высокомолек. соед., **2**, 957(1960).
- 9) Montecatini, 日特, 昭 34-3990, 昭 35-1840.
- 10) 川松俊治ら, 高化, **13**, 456, 491(1956); **16**, 255, 353, 358, 429, 432(1959)
- 11) E. Gleason, V. Stannett, J. Polymer Sci, **44**, 183 (1960).
- 12) S. Okamura. T. Manabe, 日文日化, **33**, 1526 (1960).
- 13) M. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci. **9**, 229 (1952). D. J. Angier, W. F. Watson, *ibid.* **18**, 129 (1955). G. Ayrev, C. G. Moore, W. F. Watson, *ibid.* **19**, 1. D. J. Angier, W. F. Watson, Rub. Chem. Tech. **29**, 1120(1956); J. Polymer Sci. **25**, 1, (1957); D. J. Angier, W. T. Chambers, W. F. Watson, *ibid.*, 129.
- 14) W. F. Watson, D. Wilson, Rub. Chem. Tech. **31**, 667 (1958).
- 15) В. М. Коварская и дур.; Высокомол. соед. **1**, 1042 (1959).
- 16) たとえば G. L. Slonimskii ら, Rub. Chem. Tech. **33** 953(1960).
- 17) R. J. Ceresa, Rub. Chem. Tech. **33**, 929(1960).
- 18) 生田庄太郎, 青木暢次郎, 古谷正之, 藤田正雄, 同誌編集部, ラバーダイジェスト, **13**, No. 1, p. 20~79 (1961).

- 19) 宇野泰三, 1960年度 PVC 研究討論会 (於大阪, 12月3日) 講演要旨, p. 25.
- 20) 川松俊治, 高分子, **8**, 643(1959).
- 21) 三田達, 高分子, **10**, 76(1961).

2 の文献

- 1) C. E. Wheelock, Ind. Eng. Chem. **50**, 299(1958).
- 2) Chem. & Eng. News, Feb. 8, p. 50, (1960).
- 3) 菊池真一, 化学の領域, **14**, 624(1960).
- 4) L. M. Minsk, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 302, 308(1959).
- 5) C. C. Unruh, *ibid.* 358.
- 6) О. Я. Федотова, С. П. Брысина, Высокомолек. соед. **2**, 875(1960).
- 7) А. А. Берлин и дург., *ibid.* **1**, 12, 1817(1959).
- 8) А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яньский; Докл. АН СССР, **131**, 563(1960)
- 9) C. A. C. Haley, Kunststoffe, **50**, 27(1960).
- 10) 小田良平, 化学, **15**, 750(1960).
- 11) 竹本喜一, 工化 **62**, 1934(1959); **63**, 183, 186(1960).
- 12) К. С. Минскер, В. С. Этлие, Докл. АН СССР, **123**, 1041(1958). 大鹿隆男, 工化, **63**, 1256, 1270 (1960); 高分子, **9**, 906(1960).

3 の文献

- 1) 耐熱性樹脂の最近の総説: S. M. Atlas, H. F. Mark, Angew. Chem., **72**, 249(1960)
- 2) 1959~60年 Dr. C. S. Marvel グループの一員として研究した際のメモより.
- 3) A. V. Topchiyev, et al., Chem. Ind., **1960**, 184; 旗野, 野口, 高分子, **9**, 1004(1960).
- 4) C. S. Marvel, D. J. Casey, J. Org. Chem., **24**, 957 (1959).
- 5) G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3128 (1957).
- 6) C. S. Marvel, 化学, **15**, 929(1960) [大津, 長谷川訳]
- 7) C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1740 (1958).
- 8) J. K. Stille の研究 (未発表).
- 9) C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5771 (1957).
- 10) C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 448(1959) および 2).
- 11) J. F. Jones, J. Polymer Sci., **33**, 7(1958).
- 12) 井上, 足立, 副井, 井本(英), 工化, **63**, 1014(1960).
- 13) Chem. Eng. News, Nov. 28(1960), p. 41.
- 14) 井上, 福井, 足立, 井本(英), 工化, **63**, 2007(1960).
- 15) R. W. Lenz, C. E. Handlovits, J. Org. Chem., **25**, 813 (1960).

4 の文献

- 1) Kohler, Helmut, R. G. Brama, Ger. 1, 069, 617 K 31, 009/59
- 2) E. Wassermann, Am. Chem. Soc. の第 138 大会 (New York にて, 1960年9月) 要旨集 88P.; J. Am. Chem. Soc., **82**, 4433(1960).
- 3) G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5511(1960).